

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/004142

International filing date: 03 March 2005 (03.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2004-198970
Filing date: 06 July 2004 (06.07.2004)

Date of receipt at the International Bureau: 24 March 2005 (24.03.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

03.3.2005

日本特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2004年 7月 6日
Date of Application:

出願番号 特願2004-198970
Application Number:

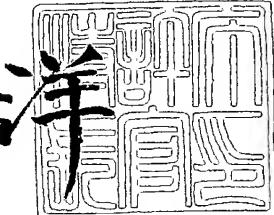
[ST. 10/C] : [JP 2004-198970]

出願人 帝人株式会社
Applicant(s):

2005年 2月 15日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川 洋



出証番号 出証特2005-3010786

【書類名】 特許願
【整理番号】 P37635
【提出日】 平成16年 7月 6日
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 C08L 67/00
【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター
一内
【氏名】 西尾 玲
【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター
一内
【氏名】 河野 一輝
【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター
一内
【氏名】 城戸 伸明
【発明者】
【住所又は居所】 山口県岩国市日の出町2番1号 帝人株式会社 岩国研究センター
一内
【氏名】 松村 俊一
【特許出願人】
【識別番号】 000003001
【氏名又は名称】 帝人株式会社
【代理人】
【識別番号】 100099678
【弁理士】
【氏名又は名称】 三原 秀子
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 206048
【納付金額】 16,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 特許請求の範囲 1
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1
【物件名】 要約書 1
【包括委任状番号】 0203001

【書類名】特許請求の範囲

【請求項1】

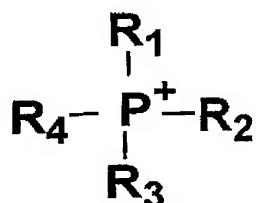
(A) ジカルボン酸およびそのエステル誘導体と脂肪族グリコール／またはヒドロキシカルボン酸を、有機ホスホニウムイオンでイオン交換能対比60～100%イオン交換された層状珪酸塩の存在下で重合することにより、層状珪酸塩がポリエステル100重量部に対し0.01～30重量部であるポリエステル組成物を得て、ついで

(B) 得られた層状珪酸塩を含むポリエステル組成物をポリエステルの融点以上の温度において、せん断速度250/s以上で溶融混練する工程により製造することを特徴とする、ポリエステルと層状珪酸塩とからなるポリエステル組成物の製造方法。

【請求項2】

有機ホスホニウムイオンが下記式(1)

【化1】



(1)

(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、炭素数1～30の炭化水素基またはヘテロ原子を含む炭化水素基である。)

である請求項1記載のポリエステル組成物の製造方法。

【請求項3】

(B) の溶融混練工程により得られたポリエステル組成物において、X線散乱の回折ピークから算出される層間距離d_Bが2.0nm以上の層状珪酸塩が50%以上であり、かつ線散乱ピーク及びその半価幅からSchererの式により算出される層状珪酸塩の平均層数N_Bが5以下である請求項1～2のいずれかに記載のポリエステル組成物の製造方法。

【請求項4】

(A) の重合工程により得られた層状珪酸塩を含むポリエステル組成物において、X線散乱の回折ピークから算出される層間距離d_Aが2.0nm以上の層状珪酸塩が50%以上であり、かつ線散乱ピーク及びその半価幅からSchererの式により算出される層状珪酸塩の平均層数N_Aが7以下である請求項1～3のいずれかに記載のポリエステル組成物の製造方法。

【請求項5】

ポリエステル100重量部と、有機ホスホニウムイオンでイオン交換能対比60～100%修飾された層状珪酸塩、無機灰分として0.01～30重量部とからなるポリエステル組成物であって、還元粘度が0.3～2.0dL/gであり、X線散乱の回折ピークから算出される層間距離d_Bが2.0nm以上の層状珪酸塩が50%以上存在し、かつ線散乱ピーク及びその半価幅からSchererの式により算出される層状珪酸塩の平均層数N_Bが5以下である、請求項1～4に記載の方法で得られるポリエステル組成物。

【書類名】明細書

【発明の名称】ポリエステル樹脂組成物および製造方法

【技術分野】

【0001】

本発明は、耐熱性に優れた層状珪酸塩の存在下でポリエステルを重合し、さらに溶融混合することで、層状珪酸塩が好適に分散したポリエステル組成物の製造方法に関する。また該製造方法により得られる、特定範囲の層間距離および平均層数を有し層状ケイ酸塩が均一に分散したポリエステル組成物に関する。

【背景技術】

【0002】

ポリエステルは機械特性、成形性、寸法安定性、耐候性、耐光性、耐薬品性等の特性を生かし、様々な用途で使用されている。しかしながら、近年、技術の進展に伴い、使用される用途に応じて樹脂に対してより高度な特性が要求されるようになってきた。このような要求特性を満たす技術の一つとして、熱可塑性樹脂に層状化合物をナノスケールで分散させた組成物、所謂ナノコンポジットが最近注目されている。ナノコンポジットを形成することにより、高耐熱化、高弾性化、難燃化、ガスバリア性能の向上等様々な特性の向上が実現している（例えば、非特許文献1参照）。

【0003】

ナノコンポジットを形成するためには、層状化合物をナノスケールで分散させる必要があり、様々な方法が試みられている。広く知られているポリアミドの例とは異なり、ポリエステルを使用したナノコンポジットではポリアミドと同程度に分散させることが困難であり、ナノコンポジットでの効果発現のための各種提案がなされている。例えば、層状化合物が単層レベルで分散したポリエステルの複合材料を製造する際に、ポリエステルのモノマーとの反応性のある官能基を有する有機陽イオンを層状化合物の有機修飾剤に使用することが開示されている（特許文献1参照）。また、溶融混練による分散検討もなされている。例えば層間距離が15～35Åである層状珪酸塩をポリエステル樹脂に溶融混合して5～20層の層構造を保持しながら均一に分散させたポリエステル樹脂組成物の記載がある（特許文献2参照）。

【0004】

【特許文献1】特開2000-53847号公報 2頁

【特許文献2】特開2001-261947号公報

【非特許文献1】中条 澄 著 「ナノコンポジットの世界」、工業調査会、2000年

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0005】

本発明の目的是、層状珪酸塩が均一に分散し、耐熱性、弾性率、ガスバリア性に優れたポリエステル組成物およびその製造方法を提供することにある。

【課題を解決するための手段】

【0006】

本発明は、(A)ジカルボン酸およびそのエステル誘導体と脂肪族グリコール／またはヒドロキシカルボン酸を、有機ホスホニウムイオンでイオン交換能対比60～100%イオン交換された層状珪酸塩の存在下で重合することにより、層状珪酸塩がポリエステル100重量部に対し0.01～30重量部であるポリエステル組成物を得て、ついで

(B)得られた層状珪酸塩を含むポリエステル組成物をポリエステルの融点以上の温度において、せん断速度250/s以上で溶融混練する工程により製造することを特徴とする、ポリエステルと層状珪酸塩とからなるポリエステル組成物の製造方法である。

【0007】

また本発明は、ポリエステル100重量部と、有機ホスホニウムイオンでイオン交換能対比60～100%修飾された層状珪酸塩、無機灰分として0.01～30重量部とから

なるポリエステル組成物であって、還元粘度が0.3～2.0 dL/gであり、X線散乱の回折ピークから算出される層間距離d_Bが2.0 nm以上の層状珪酸塩が50%以上存在し、かつ線散乱ピーク及びその半価幅からSchererの式により算出される層状珪酸塩の平均層数N_Bが5以下である、上記の方法で得られるポリエステル組成物である。

【発明の効果】

【0008】

本発明により層間距離が短く層数が少ない層状ケイ酸塩が好適に分散し十分に高分子量であるポリエステル樹脂組成物を得ることができる。該ポリエステル組成物より弾性率、ガスバリア性、耐磨耗性などの物理特性に優れたフィルム、シート、および射出成形体を得ることができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0009】

以下本発明の好ましい様態について詳述する。

本発明で使用する層状珪酸塩は、Al, Mg, Li等を含む八面体シート構造を2枚のSiO₄四面体シート構造が挟んだ形の層状珪酸塩であり、具体的には、サポナイト、ヘクトライト、フッ素ヘクトライト、モンモリロナイト、バイデライト、スチブンサイト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型フッ素テニオライト、Na型四ケイ素フッ素雲母、Li型四ケイ素フッ素雲母等の膨潤性合成雲母、バーミキュライト、フッ素バーミキュライト、ハロサイト、膨潤性マイカ等を挙げることができる。これらは、天然のものでも、合成のものでも構わない。これらのうち、陽イオン交換容量などの点から、モンモリロナイト、ヘクトライト等のスメクタイト系粘土鉱物、Li型フッ素テニオライト、Na型四ケイ素フッ素雲母等の層状珪酸塩が好ましい。

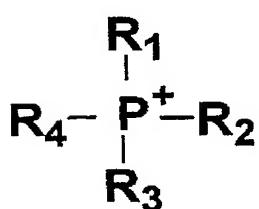
【0010】

本発明に使用する層状珪酸塩はこうした層状珪酸塩を有機ホスホニウムイオンによりイオン交換能対比60～100%イオン交換されたものである。

【0011】

有機ホスホニウムイオンとは好ましくは、下記式(1)

【化1】



(1)

(式中、R₁、R₂、R₃及びR₄は、それぞれ独立に、炭素数1～30の炭化水素基またはヘテロ原子を含む炭化水素基である。)

で示されるものを挙げることができる。

【0012】

炭素数1～30の炭化水素基としては、アルキル基、芳香族基を挙げることができる。アルキル基としては、炭素数1～18のアルキル基が好ましく、メチル、エチル、n-ブロピル、n-ブチル、n-ドデシル、n-トリデシル、n-テトラデシル、n-ペンタデシル、n-ヘキサデシル、n-ヘプタデシル、およびn-オクタデシルを例示することができる。また、芳香族基としては、フェニル基、ビフェニル基、ベンジル基、トリル基などを例示することができる。R_nは、それらの熱安定性に影響を及ぼさないメチル、エチル、ブロモ、塩素などのような置換基を有してもよい。

【0013】

このような有機ホスホニウムイオンの具体例としてはテトラエチルホスホニウム、トリ

エチルベンジルホスホニウム、テトラブチルホスホニウム、テトラオクチルホスホニウム、トリメチルデシルホスホニウム、トリメチルドデシルホスホニウム、トリメチルヘキサデシルホスホニウム、トリメチルオクタデシルホスホニウム、トリブチルメチルホスホニウム、トリブチルドデシルホスホニウム、トリブチルオクタデシルホスホニウム、トリオクチルエチルホスフォニウム、トリブチルヘキサデシルホスフォニウム、メチルトリフェニルホスホニウム、エチルトリフェニルホスホニウム、ジフェニルジオクチルホスホニウム、トリフェニルオクタデシルホスホニウム、テトラフェニルホスホニウム、トリブチルアリルホスフォニウムなどが挙げられる。

【0014】

さらに、化学式(1)及び(2)がヘテロ原子を含む炭化水素基の場合、上述の炭素数1～30の炭化水素基R_nの少なくとも一部が、炭素数1～30のヒドロキシ置換炭化水素基、アルコキシ置換炭化水素基、フェノキシ置換炭化水素基、からなる群から選ばれる少なくとも一種であることが好ましい。好適には、下記置換基およびその異性体を例示することができる。

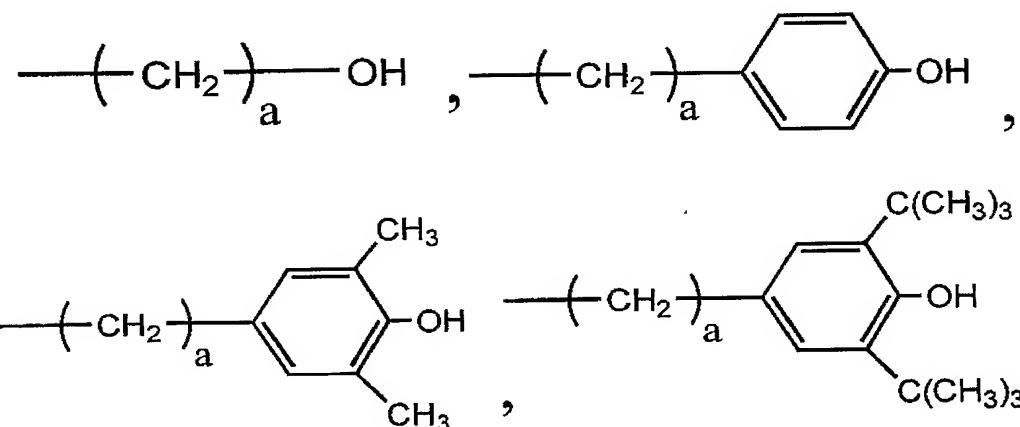
【0015】

以下にヘテロ原子を含む置換基を有する炭化水素基の例を列挙する。（ここで下記式中、aおよびbは1以上29以下の整数であり、置換基中の炭素数が30以下になる整数である。）

【0016】

ヒドロキシ置換炭化水素基

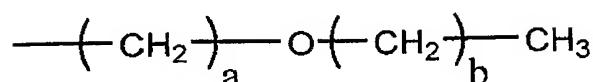
【化2】



【0017】

アルコキシ置換炭化水素基：

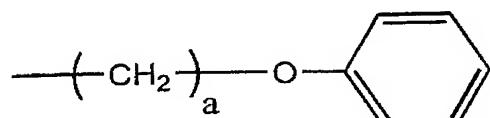
【化3】



【0018】

フェノキシ置換炭化水素基：

【化4】



【0019】

上述した有機ホスホニウムイオンは、単独でも組み合わせて用いることができる。

本発明の層状珪酸塩は、こうした有機ホスホニウムイオンにより、層状珪酸塩の陽イオン交換能に対して60～100%イオン交換されている。層状珪酸塩の陽イオン交換能は、従来公知の方法で測定可能であるが、本発明で使用される層状珪酸塩のイオン交換能としては、先述の層状珪酸塩の内、0.2～3ミリ当量/g程度のものが好適に使用可能である。陽イオン交換能が、0.2ミリ当量/gミリ当量以上であるほうが、有機ホスホニウムイオンの導入率が高くなるために分散性の点で有利である。逆に3ミリ当量/g以下のものの方が、有機ホスホニウムイオンの導入が容易となるために好ましい。陽イオン交換能としては、0.8～1.5ミリ当量/gであることがさらに好ましく、0.9～1.3ミリ当量/gであることがさらに好ましい。本発明の層状珪酸塩は、こうした陽イオン交換能のうち、60～100%が上述の有機ホスホニウムイオンによりイオン交換されているものである。こうした陽イオンの交換率は、下記式(2)によって算出することができる。

$$\text{陽イオン交換率 (\%)} = \{W_f / (1 - W_f)\} / (M_{o_r g} / M_{s_i}) \times 100 \quad (2)$$

(W_f は $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で 120°C から 800°C まで測定した層状珪酸塩の示差熱天秤による重量減少率、 $M_{o_r g}$ は該ホスホニウムイオンの分子量、 M_{s_i} は層状珪酸塩の陽イオン部分における1電荷あたりの分子量を表す。層状珪酸塩の陽イオン部分における1電荷あたりの分子量は、層状珪酸塩の陽イオン交換容量(単位: eq/g)の逆数で算出される値である。)

陽イオン効果率はマトリックス中での分散性向上のためにはより高い値の方が好ましい。より好ましくは70%以上である。

【0020】

有機ホスホニウムイオンで層状珪酸塩の陽イオンを交換することにより、層間に有機ホスホニウムが入り込み、層間が広がる。この層間距離はX線回折によるピーク位置から求めることができる。好ましい層間距離は1.5nm以上である。1.5nm以下であるとこの後のポリエステル樹脂中への分散が困難となり好ましくない。より好ましくは1.8nm以上である。

【0021】

本発明に使用する層状珪酸塩は、窒素雰囲気下、 $20^{\circ}\text{C}/\text{min}$ の昇温速度で示差熱天秤によって測定した5%重量減少時の温度が、 310°C 以上であることが好ましい。5%重量減少時の温度が 310°C より低いと、ポリエステル樹脂と溶融混合する際の分解が大きく層状珪酸塩の再凝集、分解ガスが発生するなど樹脂特性を低下させるため好ましくない。こうした点から5%重量減少時の温度は、高いほど好ましい。5%重量減少時の温度は、好ましくは 330°C 以上、より好ましくは 340°C 以上、さらに好ましくは 350°C 以上である。

【0022】

こうした点で、融点が高いポリエステルに使用するには有機ホスホニウムイオンを修飾剤として用いるのが好ましい。

【0023】

有機ホスホニウムイオンで層状珪酸塩の陽イオンを交換する方法としては、従来公知の方法が可能である。具体的には水、エタノール、メタノールなどの極性溶媒に原料となる層状珪酸塩を分散させておき、そこへ、有機ホスホニウムイオンを添加する、あるいは、有機ホスホニウムを含む溶液を添加する方法である。修飾反応に好ましい濃度としては、層状珪酸塩の濃度として、0.1～5重量%で、溶解した有機ホスホニウムと反応させることが好ましい。0.1重量%よりも濃度が低い場合には、溶液全体の量が多くなり過ぎ取り扱う上で好ましくない。5重量%を超える場合には、層状珪酸塩の分散液の粘度が高くなりすぎるため、陽イオン交換率が低下するため、好ましくない。層状珪酸塩の濃度としては、0.5～4.5重量%がさらに好ましく、1～4重量%がより好ましい。反応時の温度としては、層状珪酸塩の分散液が攪拌するのに充分低い粘度を有すればよく、例えば、水の場合には、概略 $20\sim100^{\circ}\text{C}$ 程度で陽イオン交換反応を行うことが好ましい。

【0024】

こうして得られた修飾後の層状珪酸塩は反応終了後、未反応の有機ホスホニウムイオンを取り除くため十分に洗浄することが好ましい。本発明の製造方法では、ポリエステルの重合時に分散させるため、250℃以上の高温となる。この温度で揮発もしくは分解する成分があった場合、その後のポリエステル樹脂組成物の物性に悪影響を及ぼすからである。洗浄方法としては特に限定するものではないが、例えば有機溶媒等の有機ホスホニウムの良溶媒洗浄することが挙げられる。

【0025】

さらに、本発明の層状珪酸塩に対して陽イオン交換に関与しなかったホスホニウムイオンの有無は、蛍光X線や、原子吸光分析などの従来公知の方法で、原料に使用した有機ホスホニウムの有無を測定することなどから確認することが可能である。残留したホスホニウムイオンが存在した場合、ポリエステル中への分散時等に分解等を起こし、副反応等の原因となるため好ましくない。好ましい対イオンの残留量は、有機修飾後の層状珪酸塩に対して1wt%以下よりこのましくは0.5wt%以下である。さらに好ましくは0.1wt%以下である。

【0026】

本発明においては、陽イオン交換率は60～100%である。陽イオン交換率が60%以上であることが、分散性の点で有利である。さらに陽イオン交換率は100%以下であることが、余剰のホスホニウム塩が存在しないために熱安定性の点で有利である。陽イオン交換率としては、65～99.5%であることがさらに好ましく、70～99%であることがより好ましい。

【0027】

本発明のポリエステル組成物を構成するポリエステルとしては、ジカルボン酸及び／またはその誘導体と脂肪族グリコールを重縮合したもの、あるいは、ヒドロキシカルボン酸からなるもの、あるいは、さらにこれらの共重合体を指す。

【0028】

ジカルボン酸成分としては、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、2,7-ナフタレンジカルボン酸、1,5-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、2,2'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルфонジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリデンジカルボン酸、5-ナトリウムスルホイソフタル酸等の芳香族ジカルボン酸、シユウ酸、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ドデカンジカルボン酸、オクタデカンジカルボン酸、マレイン酸及びフマル酸等の脂肪族ジカルボン酸、1,4-シクロヘキサンジカルボン酸などの環状脂肪族ジカルボン酸などが挙げられる。

【0029】

脂肪族グリコールとしては、エチレングリコール、1,2-プロピレングリコール、1,3-プロピレングリコール、1,3-ブタンジオール、1,4-ブタンジオール、2,2-ジメチルプロパンジオール、ネオペンチルグリコール、1,5-ペントジオール、1,6-ヘキサンジオール、1,8-オクタンジオール、1,10-デカンジオール、1,4-シクロヘキサンジメタノール、1,3-シクロヘキサンジメタノール、1,2-シクロヘキサンジメタノール、トリメチレングリコール、テトラメチレングリコール、ペンタメチレングリコール、オクタメチレングリコール、ジエチレングリコール、ジプロピレングリコールなどの脂肪族ジオールが挙げられる。この他共重合成分としてはヒドロキノン、リコールなどの脂肪族ジオールが挙げられる。

【0030】

ヒドロキシカルボン酸としては、p-ヒドロキシ安息香酸、p-(ヒドロキシエトキシ)安息香酸、6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、7-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、4'-ヒドロキシ-ビフェニル-4-カルボン酸等の芳香族ヒドロキシカルボン酸、乳酸・プロピオン酸、グリコール酸、2-ヒドロキシブタン酸、3-ヒドロキシブタン酸、4-ヒド

ロキシブタン酸、3-ヒドロキシ-*t*-ブタン酸等の脂肪族ヒドロキシカルボン酸、などが挙げられる。

【0031】

好ましいポリエステルとして芳香族ポリエステルが上げられる。具体例としては、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキシレンジメチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリエチレンイソフタレート-テレフタレート共重合体、p-ヒドロキシ安息香酸-6-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸共重合体などが挙げられる。

【0032】

本発明におけるポリエステル組成物のポリエステルの分子量は、還元粘度(1.2 g/dLのフェノール/1,1,2,2-テトラクロロエタン=4/6(重量比)溶液中、35°Cで測定した値)で0.3~2 dL/gである。還元粘度は0.3 dL/g以上であることが強度の点で好ましく、2.0 dL/g以下であることが、溶融成形の点で好ましい。より好ましい還元粘度の範囲は0.4~1.5 dL/g、さらに好ましくは0.5~1.2 dL/gである。

【0033】

本発明のポリエステルと有機ホスホニウムイオンで修飾された層状珪酸塩からなるポリエステル組成物において、ポリエステル100重量部に対して該層状珪酸塩を無機灰分として、0.01~30重量部含有する。無機灰分とは、空気中で1000°Cまでの燃焼した際の残渣から算出される値である。無機灰分としての含有量が0.01重量部である方が層状ケイ酸塩の添加効果を発現する上で好ましい。また、30重量部以下であることが、得られたポリエステル樹脂組成物の溶融成形を行う上で好ましい。無機灰分としての含有量はこうした点から、ポリエステル100重量部に対して無機灰分として0.1~20重量部、さらには0.1~12重量部であることがさらに好ましく、0.4~8重量部であることがより好ましい。

【0034】

また本発明のポリエステル組成物における層状ケイ酸塩は、X線散乱の回折ピークから算出される層間距離d_Bが2.0 nm以上の層状珪酸塩が50%以上存在し、かつ線散乱ピーク及びその半価幅からSchererの式により算出される層状珪酸塩の平均層数N_Bが5以下である。

【0035】

層状ケイ酸塩の層間距離であるd_Bは、X線回折により、層状ケイ酸塩の層間の散乱に起因する回折ピークを使用して、求めることができる。層状ケイ酸塩が単層にまで剥離している場合、X線散乱においてはピークが検出されないことになる。この場合、層間距離は無限大となっていることを示している。層間距離は広い方が層状ケイ酸塩の剥離が起こりやすく、分散の点で好ましい。より好ましい層間距離は2.5 nm以上である。

【0036】

層状ケイ酸塩の平均層数N_Bは、X線回折を用いて回折ピークを測定し、下記のSchererの式(3)から結晶子の大きさを算出し、層間距離で割ることで算出することができる。

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

D: 結晶子の大きさ

λ: 測定X線波長

β: 半価幅

θ: 回折線のプラッギ角

K: Scherer定数

【0037】

平均層数は少ないほど層状ケイ酸塩が分散しており、得られた成形体の弾性率などの物理特性を向上させる上で好ましいが、ポリエステル中での完全な層剥離は困難である。実用的には2さらには3程度以上の平均層数で十分に弾性率などの物理特性の向上を実現す

することができる。他方、平均層数は 5 以下であることが、弾性率などの物理特性を向上する上で好ましい。

【0038】

本発明のポリエステル組成物は均層間距離 d_B が 2.0 nm 以上の層状珪酸塩が 50% 以上であり、平均層数 N_B が 5 以下である。層間距離 d_B が 2.0 nm 以上であることを満たす層状珪酸塩の割合は、X 線回折におけるピーク強度比から算出される。すなわち層間距離 d_B が 2.0 nm 以上であることを満たすピークのピーク面積の合計と、クレイの層間の回折に帰属される全ピーク面積の合計との比であり、これが 50% 以上であることが好ましい。50% 以下であれば層状珪酸塩が有機ホスホニウムにより充分に修飾されていないことを示す。こういった場合目的とするガスバリア性、物理特性の充分な向上が得られないために好ましくない。より好ましくは 80% 以上であり、さらに好ましくは 90% 以上であり、さらに好ましくは 95% 以上である。また平均層数 N_B が 5 以下を満たしていない場合、層状珪酸塩が充分に剥離せずポリエステル中に分散していないことを示している。

【0039】

層が完全に剥離し单層になった層状珪酸塩は、X 線回折には現れてこない。この場合は層間距離が無限大となっており、層数は 1 である。X 線回折で観測される範囲で、層間回折に起因するピークが全く観察されない場合は、層間距離 d_B が 2.0 nm 以上でありかつ平均層数 N_B が 5 以下を満たしていることとなる。

【0040】

本発明のポリエステル組成物は次の工程からなる工程により製造可能である。

(A) ジカルボン酸およびそのエステル誘導体と脂肪族グリコール／またはヒドロキシカルボン酸を、有機ホスホニウムイオンでイオン交換能対比 60～100% イオン交換された層状珪酸塩の存在下で重合することにより、層状珪酸塩がポリエステル 100 重量部に対し 0.01～3.0 重量部であるポリエステル組成物を得て、ついで

(B) 得られた層状珪酸塩を含むポリエステル組成物をポリエステルの融点以上の温度において、せん断速度 250/s 以上で溶融混練する工程からなる。順次これを説明する。

【0041】

(A) 有機ホスホニウムイオンでイオン交換された層状珪酸塩の存在下でポリエステルを重合する工程

ポリエステルの重合は芳香族ジカルボン酸を主とするジカルボン酸、またはそのエステル誘導体と脂肪族グリコールを反応させる。あるいはヒドロキシカルボン酸を反応させる。用いるジカルボン酸、脂肪族グリコール、ヒドロキシカルボン酸としては上記に述べた化合物を挙げることができる。これは当業者に公知の反応であり、ジカルボン酸とグリコールとを常圧または加圧下で加熱反応させるエステル化反応、あるいはジカルボン酸のエステル形成誘導体とグリコールを常圧または加圧下で加熱反応させてエステル交換反応を行う過程と、反応生成物を減圧下でグリコール成分を除去しつつ重縮合反応を行う過程からなっている。

【0042】

有機修飾された層状珪酸塩は、こうしたポリエステル重縮合過程の任意の段階で、添加することが可能である。特にエステル交換反応後の、重縮合反応開始時に添加することが好ましい。このように重合の途中で有機修飾された層状珪酸塩を添加することで、層状珪酸塩とポリエステルの親和性が向上し、結果ポリエステル中で層状珪酸塩の層が広がり、次の工程 (B) により均一に分散させることが可能となる。また工程 (A) で充分に重合度を上げることが可能であることから、工程 (B) により得られたポリエステル樹脂の分子量低下を緩和することが可能となる。

【0043】

有機修飾した層状珪酸塩を添加する場合、添加するにあたって粉体およびスラリー状で添加することができる。粉体で添加する場合、溶媒を除去する工程を除くことができるため有効であるが、反面添加方法によっては有機修飾した層状珪酸塩が再凝集し、分散性が

悪化する原因となる。スラリー状で添加する場合、粉体に含まれる空気をあらかじめ除くことが可能となり、エステル交換後の反応物との混合が容易になり、好ましい。スラリー状で添加する際の溶媒としては、特に製造しようとするポリエステルを構成するジオールを用いることが好ましい。他の溶媒を使用する場合には、グリコール成分との分離やポリエステルの構造の一部に取り込まれる恐れがある。スラリーを製造する方法は特に限定するものではないが、例えばボールミル、媒体攪拌型ミル、ホモジナイザー超音波処理、などを利用した物理的分散を行うことが好ましい。スラリー中の層状珪酸塩の濃度としては、0.05～9.0重量%であることが好ましい。0.05重量%以下の場合には、グリコールの量が多くなりすぎ、その後の除去が煩雑であるため好ましくない。9.0重量%以上の場合は、添加に適したスラリーを作成することが困難である。スラリー中の層状珪酸塩の濃度は、より好ましくは0.1～7.0重量%、さらに好ましくは1～5.0重量%である。均一なスラリーを得るためにには、層状ケイ酸塩が溶媒に分散するのに十分な比表面積を持つことが好ましい。具体的には窒素ガスを用いて三点法を使用した場合の比表面積が、1 m² / g以上であることが好ましく、さらに好ましくは2 m² / g以上である。

【0044】

以後の反応は通常のポリエステルの重合反応と同様に実施することが可能である。

こうして(A)の重合工程により得られた層状珪酸塩を含むポリエステル組成物において、X線散乱の回折ピークから算出される層間距離 d_A が2.0 nm以上の層状珪酸塩が50%以上であり、かつ線散乱ピーク及びその半価幅から Scherrer の式により算出される層状珪酸塩の平均層数 N_A が7以下であることが好ましい。

【0045】

層状珪酸塩の層間距離は、X線散乱により、層状珪酸塩の層間の散乱に起因する散乱ピークの散乱角を使用して求めることができる。また層状珪酸塩が単層にまで剥離している場合、X線散乱においてはピークが検出されないことになる。この場合、層間距離は無限大となっていることを示している。層間距離は広い方が特に工程Bにおいて層状珪酸塩の剥離が起こりやすく、分散の点で好ましい。より好ましくは2.5 nm以上である。また平均層数は、X線回折を用いて回折ピークを測定し、Scherrer の式から結晶子の大きさを算出し、層間距離で割ることで算出することが可能である。

平均層数は7以下であることが、最終的に平均層数が5以下であるポリエステル組成物を得る上で好ましい。

【0046】

層間距離 d_A が2.0 nm以上を満たす層状珪酸塩の割合は、X線回折におけるピーク面積比から算出される。すなわち層間距離 d_A が2.0 nm以上を満たすピークのピーク強度の合計と、クレイの層間の回折に帰属されるピークの面積の合計との比が、50%以上であることが好ましい。50%以下である場合、最終的な組成物中における層状珪酸塩の分散性が不十分であり、例えば成形体にした場合その物理強度の低下等が発生し好ましくない。より好ましくは55%以上、さらに好ましくは60%以上である。

【0047】

層が完全に剥離し单層になった層状珪酸塩は、X線回折には現れてこない。この場合は層間距離は無限大となっており、層数は1である。X線回折で観測される範囲で、層間回折に起因するピークが全く観察されない場合は、層間距離 d_A が2.0 nm以上の層状珪酸塩が50%以上であり、かつ平均層数 N_A が7以下であることを満たしていることとなる。

【0048】

(B) 該ポリエステル組成物をポリエステルの融点以上の温度において、せん断速度250/s以上で溶融混練する工程

工程A)により得られた樹脂を、せん断速度250/s以上で溶融混練することにより目的とするポリエステル組成物を得ることができる。剪断速度は式(4)で求められる。

$$\gamma = \pi \cdot d \cdot (N / 60) / C \quad (4)$$

γ : 剪断速度 (/ s)

d : スクリュー内径(mm)

N : スクリュー回転数 (r p m)

C : スクリューとバレル間のクリアランス (mm)

【0049】

こうした溶融混練は従来公知の方法が利用可能で、例えば1軸押し出し機、2軸押し出し機等の押し出し機等を利用することができる。その際の剪断速度 $250/s$ 以下の場合、混練能力が不十分であり目的とするポリエステル組成物中での層状珪酸塩の分散性が不十分となるため好ましくない。より好ましくは $280/s$ 以上さらに好ましくは $300/s$ 以上である。

【0050】

溶融混練時の温度は、ポリエステルの流動開始温度（非晶性樹脂ではガラス転移温度、結晶性樹脂では融点）以上 350°C 以下が好ましく、（流動開始温度+5） $^{\circ}\text{C}$ 以上 330°C 以下がより好ましく、（流動開始温度+10） $^{\circ}\text{C}$ 以上 320°C 以下がさらに好ましい。温度が流動開始温度より低すぎると溶融成形が困難になるため好ましくなく、また、温度が 350°C より高すぎるとイオン交換された層状ケイ酸塩の分解が激しくなり好ましくない。

【0051】

こうして(B)の溶融混練工程により得られたポリエステル組成物において、X線散乱の回折ピークから算出される層間距離 d_B が 2.0 nm 以上の層状珪酸塩が50%以上であり、かつ線散乱ピーク及びその半価幅からSchererの式により算出される層状珪酸塩の平均層数 N_B が5以下であることが好ましい。

【0052】

層状ケイ酸塩の層間距離である d_B は、X線散乱により、層状ケイ酸塩の層間の散乱に起因する散乱ピークの回折角を使用して、求めることができる。層状ケイ酸塩が単層にまで剥離している場合、X線散乱においてはピークが検出されないことになる。この場合、層間距離は無限大となっていることを示している。層間距離は広い方が層状ケイ酸塩の剥離が起こりやすく、分散の点で好ましい。より好ましい層間距離は 2.5 nm 以上である。

【0053】

さらにポリエステル樹脂中において層状ケイ酸塩の平均層数 N_B が、5以下であることが好ましい。このような平均層数は、X線回折を用いて回折ピークを測定し、Schererの式(3)から結晶子の大きさを算出し、層間距離で割ることで算出することが可能である。

【0054】

平均層数は少ないほど層状ケイ酸塩が分散しており、得られた成形体の弾性率などの物理特性を向上させる上で好ましいが、ポリエステル中での完全な層剥離は困難である。実用的には2さらには3程度以上の平均層数で十分に弾性率などの物理特性の向上を実現することができる。他方、平均層数は5以下であることが、弾性率などの物理特性を向上する上で好ましい。

【0055】

層間距離 d_B が 2.0 nm 以上を満たす層状珪酸塩の割合は、X線回折におけるピーク面積比から算出される。すなわち層間距離 d_B が 2.0 nm 以上を満たすピークのピーク面積の合計と、クレイの層間の回折に帰属されるピークの面積の合計との比であり、これが50%以上であることが好ましい。50%以下であれば層状珪酸塩が有機ホスホニウムにより充分に修飾されていないことを示す。こういった場合、目的とするガスバリア性、物理特性の充分な向上が得られないために好ましくない。より好ましくは80%以上、さらに好ましくは90%以上、さらに好ましくは95%以上である。また平均層数 N_B が5以下を満たしていない場合、層状珪酸塩が充分に剥離せずポリエステル中に分散していないことを示している。

【0056】

層が完全に剥離し单層になった層状珪酸塩は、X線回折には現れてこない。この場合は層間距離は無限大となっており、層数は1である。X線回折で観測される範囲で、層間の回折に起因するピークが全く観察されない場合は、層間距離 d_B が 2.0 nm 以上の層状珪酸塩が 50 % 以上であり、かつ平均層数 N_B が 5 以下であることを満たしていることとなる。

【0057】

本発明の組成物は、従来公知の方法に従って射出成形などによる成形体の製造、あるいは溶融製膜によるフィルムあるいはシートの製造に使用することができる。溶融成形温度としては、ポリエステル組成物の流動開始温度（非晶性樹脂ではガラス転移温度、結晶性樹脂では融点）以上 350 °C 以下が好ましく、（流動開始温度 + 5 ） °C 以上 330 °C 以下がより好ましく、（流動開始温度 + 10 ） °C 以上 320 °C 以下がさらに好ましい。温度が流動開始温度より低すぎると溶融成形が困難になるため好ましくなく、また、温度が 350 °C より高すぎるとイオン交換された層状珪酸塩の分解が激しくなり好ましくない。

【0058】

フィルムを製造する場合には、溶融製膜により製造したフィルムを使用して延伸を行うことも好ましい。延伸方法としては、従来公知の方法、例えば、一軸または二軸方向に逐次または同時に延伸する方法をあげることができる。延伸温度は好ましくは樹脂組成物のガラス転移点以上ガラス転移点 + 90 °C 以下、より好ましくは樹脂組成物のガラス転移点以上ガラス転移点 + 70 °C 以下、さらに好ましくはガラス転移点以上ガラス転移点 + 60 °C 以下である。延伸温度が低すぎても高すぎても均一なフィルムを製造することが困難であり好ましくない。また、延伸倍率は、面倍率として、好ましくは 2 倍以上 100 倍以下、より好ましくは 4 倍以上 70 倍以下、さらに好ましくは 6 倍以上 50 倍以下である。

【0059】

また、ポリエステル組成物が結晶性の場合にはフィルムの延伸配向後、熱処理することが好ましい。熱処理の温度としてはポリエステルのガラス転移点以上、融点以下が好ましい。さらに好適な温度は得られたフィルムの結晶化温度と得られたフィルムの物性などを勘案して決定される。

【実施例】

【0060】

以下に実施例により本発明を詳述する。但し、本発明はこれら実施例に何ら制限されるものではない。

(1) 層状珪酸塩：モンモリロナイト（クニミネ工業（株）製クニピア（陽イオン交換容量 109 ミリ当量 / 100 g）を使用した。

【0061】

(2) 陽イオン交換率：（株）リガク製示差熱天秤 TG 8120 を用いて空気雰囲気下 20 °C / min で 800 °C まで加熱した際の重量減少率から次式を用いて求めた。

$$\text{陽イオン交換率 (\%)} = \{W_f / (1 - W_f)\} / (M_{org} / M_{si}) \times 100$$

(W_f は 20 °C / min の昇温速度で 120 °C から 800 °C まで測定した層状珪酸塩の示差熱天秤による重量減少率、M_{org} は該ホスホニウムイオンの分子量、M_{si} は層状珪酸塩の陽イオン部分における 1 電荷あたりの分子量を表す。層状珪酸塩の陽イオン部分における 1 電荷あたりの分子量は、層状珪酸塩の陽イオン交換容量（単位：eq / g）の逆数で算出される値である。)

【0062】

(3) 樹脂組成物中のポリエステル樹脂と層状珪酸塩の無機灰分との重量比：乾燥した坩堝に樹脂を 20 g 以上採取し、180 °C で 5 時間乾燥した後、乾燥後の重量を測定した。その後 350 °C まで 10 °C / min 昇温しその後 620 °C まで 0.1 °C / min で 昇温した。さらに 1000 °C まで 5 °C / min で 昇温した後 5 時間保持し有機成分を燃焼させた。こうして残った無機灰分の重量を用いて式 (5) から算出した。

$$\text{無機灰分重量 \%} = B / A \times 100 \quad (5)$$

ここで A : 乾燥後のポリエステル樹脂組成物の重量 g、B : 燃焼後の重量 g。

【0063】

(4) 熱分解温度：(株) リガク製示差熱天秤TG8120を用いて窒素中で20°C/m inで測定した際の5重量%重量減少した温度を求めた。

【0064】

(5) 層状珪酸塩の層間距離および平均層数：層間距離は、(株) リガク製粉末X線回折装置RAD-Bを用いてCu-k α 線を使用し、層間の散乱に基づく回折ピーク位置から算出した。平均層数は下記式(3)から結晶子の大きさを算出し、層間距離で割ることで算出した。また、Scherer定数は、0.9として計算した。

$$D = K \cdot \lambda / \beta \cos \theta \quad (3)$$

D：結晶子の大きさ

λ ：測定X線波長

β ：半価幅

θ ：回折線のプラッギ角

K：Scherer定数

【0065】

(6) 還元粘度(η_{sp}/C)：還元粘度はフェノール/テトラクロロエタン(重量比4:6)の溶液を使用し、濃度1.2g/dL 温度35°Cで測定した。

【0066】

(7) 比表面積：比表面積は、QUANTUM CHROME社製NOVA1200においてN₂ガスを用いて三点法を使用して測定し、サンプルの重量で除して求めた。

【0067】

(8) 末端水酸基量：末端水酸基量は、ヘキサフルオロイソプロパノール：重クロロホルム=1:3にイソプロピルアミンを混合した溶液中50°C 600MHzを測定し、4.53ppmのOH末端の β 位に存在するメチレンの¹H-NMRの積分値から算出した。

【0068】

[参考例1] 陽イオン交換された層状珪酸塩の合成

クニピアF(層間距離1.26nm)150gをイオン交換水中4Lに添加したのち、サンドグラインダーで分散した。これを1日間静置することにより粗大粒子を除去し、クニピアFの水分散液を得た。この分散液3Lを80°Cで加熱攪拌しながら、n-Hexadecyltri-n-butylphosphonium bromide 75gをイオン交換水200mlに溶解した溶液を加え、さらに80°Cで3時間攪拌した。混合物から固体を濾別し、メタノールで3回、水で3回洗浄したのち、乾燥することで有機修飾された層状珪酸塩を得た。イオン交換率は85%であった。またX線散乱による層間距離は2.2nmであり平均層数は5.6であった。また5%重量減少温度は365°Cであった。

【0069】

[実施例1]

2,6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル200gとエチレングリコール120gとをエステル交換反応触媒として酢酸マンガン0.120gを用い、180°Cから200°Cに徐々に昇温させながら反応させ、その後酸化アンチモン0.1gを添加しさらに徐々に240°Cまで昇温し、エステル交換反応を行った。240°C到達後トリメチルホスフェートを添加することで、エステル交換反応触媒を失活させ、ここに参考例1で作成した有機修飾した層状珪酸塩31.3gを添加した。

その後290°Cまで昇温し1mmHg以下の高真空中にて重縮合反応を行って還元粘度0.72dL/gのポリエステル組成物を得た。

【0070】

得られた組成物の無機灰分は10wt%であった。X線散乱により測定した層間距離d_Aは2.7nm、平均層数N_Aは6.3であった。X線散乱において層間距離2nm以下に帰属されるクレイのピークは観察されなかった。またこれ以外の反応不十分と帰属される層状珪酸塩のピークは観察されなかった。

【0071】

ポリ（エチレン-2, 6-ナフタレンジカルボキシレート）（還元粘度が0.78 dL/g）のペレット600gに対して、上記で得られたポリエステル樹脂組成物150gの割合で同方向ニ軸押し出し機（ZSK25）を用いて押し出し温度280℃、スクリュー回転速度280 rpm、押出し速度10 kg/時、剪断速度1800/secの条件下で混練することで、還元粘度0.68 dL/gのポリエステル樹脂組成物を得た。得られた組成物の無機灰分は2wt%であった。X線散乱により測定した層間距離d_Bは2.8nm、平均層数N_Bは4.4であった。またこれ以外の反応不十分と帰属される層状珪酸塩のピークは観察されなかった。また透過型電子顕微鏡で樹脂組成物を観察した（図1）。これに示すとおり、層状珪酸塩は非常に分散している。

【0072】

[比較例1]

（ポリ（エチレンナフタレート）（還元粘度が0.78 dL/g）のペレット1.75kgに対して、参考例1で得られた層状珪酸塩50gを同方向ニ軸押し出し機（ZSK25）を用いて押し出し温度280℃、スクリュー回転速度280 rpm、押出し速度10 kg/時、剪断速度1800/secの条件下で混練することで、還元粘度0.62 dL/gのポリエステル樹脂組成物を得た。得られた組成物の無機灰分は2wt%であった。X線散乱により測定した層間距離d_Bは2.7nm、平均層数N_Bは4.7であった。また透過型電子顕微鏡で樹脂組成物を観察した（図2）。これに示すとおり、層状珪酸塩は凝集し、層の剥離は不十分であり分散性が劣るものであった。

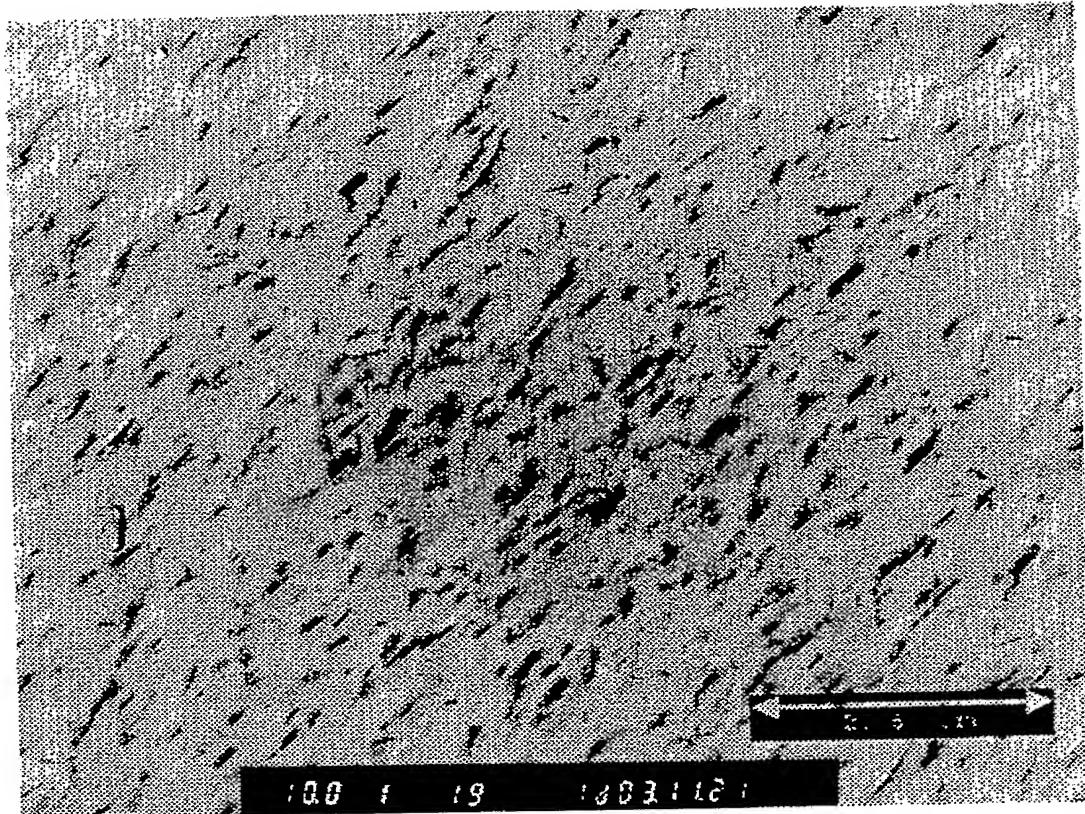
【図面の簡単な説明】

【0073】

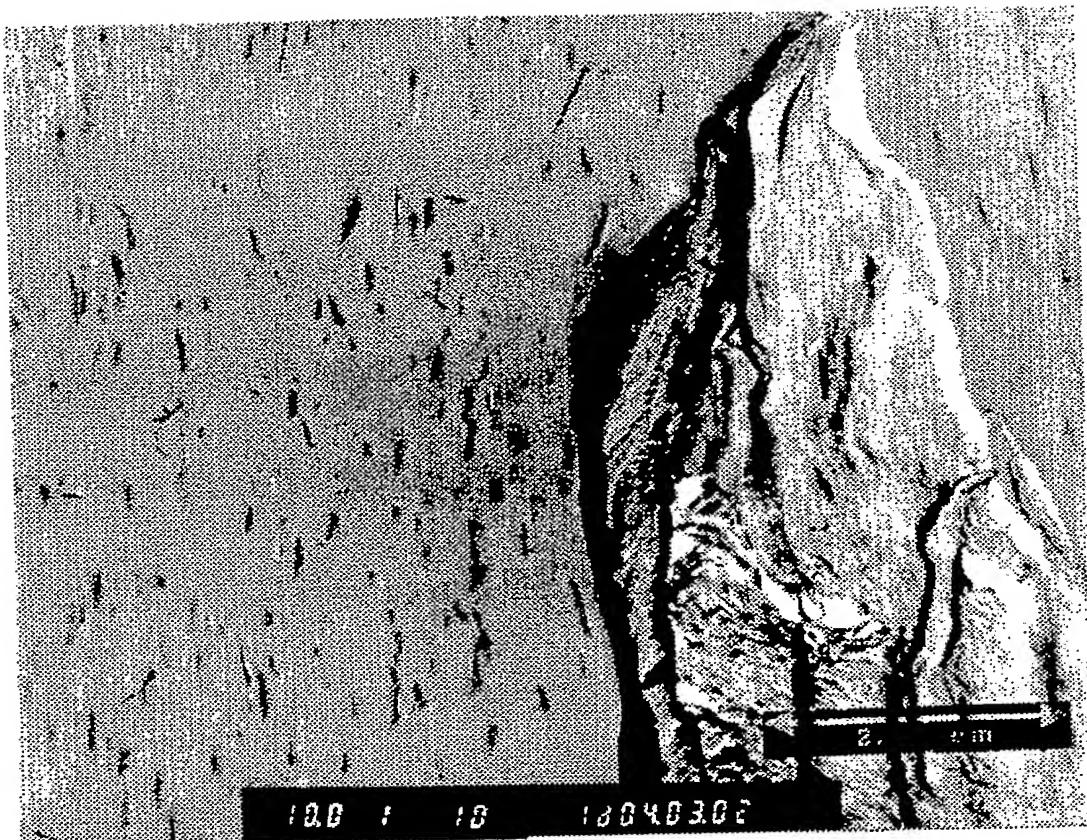
【図1】実施例1のポリエステル組成物の電子顕微鏡写真である。

【図2】比較例1のポリエステル組成物の電子顕微鏡写真である。

【書類名】 図面
【図 1】



【図2】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】層状ケイ酸塩が好適に分散されたポリエステル樹脂組成物の製造方法を提供する

- 【解決手段】 (A) ジカルボン酸およびそのエステル誘導体と脂肪族グリコール／またはヒドロキシカルボン酸を、有機ホスホニウムイオンでイオン交換能対比60～100%イオン交換された層状珪酸塩の存在下で重合することにより、層状珪酸塩がポリエステル100重量部に対し0.01～30重量部であるポリエステル組成物を得て、ついで(B) 得られた層状珪酸塩を含むポリエステル組成物をポリエステルの融点以上の温度において、せん断速度250/s以上で溶融混練する工程により製造することを特徴とする、ポリエステルと層状珪酸塩とからなるポリエステル組成物の製造方法。

【選択図】なし

特願 2004-198970

出願人履歴情報

識別番号

[000003001]

1. 変更年月日

[変更理由]

住 所

氏 名

1990年 8月28日

新規登録

大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号

帝人株式会社